

## REFINO DE SILÍCIO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

João Batista Ferreira Neto – [jbf@ipt.br](mailto:jbf@ipt.br)

Theogenes Silva de Oliveira – [thesio@ipt.br](mailto:thesio@ipt.br)

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos - LMMC

Marcelo de Aquino Martorano – [martoran@usp.br](mailto:martoran@usp.br)

Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Resumo.** A demanda do silício de grau solar (SiGS), utilizado na indústria de células solares fotovoltaicas, cresce atualmente em uma média de 35% ao ano e a projeção para a próxima década é de constante crescimento. Entretanto, a disponibilidade desta matéria-prima não tem crescido na mesma taxa, resultando em uma elevação de seu custo. Tendo como objetivo a purificação do silício, o presente trabalho de pesquisa apresenta um estudo detalhado da solidificação direcional do silício. Este estudo foi realizado em um forno do tipo Bridgman vertical, onde o silício líquido contido em um molde foi extraído da região quente do forno, resultando em uma solidificação direcional controlada e ascendente. Dois tipos de silício foram escolhidos como material de entrada para o processo de refino: o silício de grau metalúrgico e o silício de grau metalúrgico pré-refinado por lixiviação. Quatro velocidades de extração do molde entre 5 a 110  $\mu\text{m/s}$  foram empregadas nos ensaios. A macrossegregação de impurezas nos lingotes obtidos foi medida através de análises químicas e a estrutura metalúrgica observada através de macro e micrografias. Os lingotes solidificados com menor velocidade de extração, onde se observa evidências de uma interface sólido-líquido plana, apresentam um grau de refino superior aos de maior velocidade.

**Palavras-chave:** Silício, Energia Solar

### 1. INTRODUÇÃO

Das energias renováveis, a energia solar baseada em painéis fotovoltaicos é uma das que cresce mais rapidamente em todo o mundo. Apenas no ano de 2004 foi produzido 1,1 GW, equivalente a praticamente tudo que esta indústria acumulou desde que foi criada. As taxas de crescimento do mercado são elevadas: 67% em 2004; 64% em 2005 e 41% em 2006. Em 2006 foram produzidos 2,5 GW.

Todo este crescimento advém da necessidade de energia alternativa à baseada em combustíveis fósseis, cuja previsão de escassez é cada vez mais pessimista, e da busca por energias mais limpas e renováveis, a qual faz parte de praticamente todos os programas governamentais dos países desenvolvidos, no sentido de cumprirem metas de redução de emissões de CO<sub>2</sub>. A Alemanha é o principal mercado atual, tendo instalado 1,15 GW em 2006.

O custo da energia solar fotovoltaica ainda é elevado. No entanto, este custo vem caindo rapidamente nos últimos anos. Esta redução de custos de produção da energia solar está relacionada com uma maior escala de produção, assim como aos desenvolvimentos tecnológicos, como, por exemplo, a produção de células cada vez menos espessas e mais eficientes.

Aproximadamente 90% das células solares fotovoltaicas são produzidas com silício, cerca de metade com o silício monocristalino e metade com o multicristalino.

Até 1998, a fonte de silício para esta indústria eram os rejeitos gerados na produção do silício empregado na fabricação de circuitos integrados (silício de grau eletrônico – SiGE), já que o nível de pureza do silício exigido na produção de células solares é inferior ao da indústria de semicondutores. O preço desta sucata oscilava entre 5 e 20 US\$/kg, enquanto o preço do SiGE atinge 50 a 60 US\$/kg.

No entanto, com o recente forte crescimento da demanda da energia solar fotovoltaica, o qual não foi acompanhado pela indústria de semicondutores, iniciou-se um crescente aumento de preços do silício no mercado, chegando a atingir patamares do SiGE. Além disso, observou-se uma forte escassez de matéria-prima. Este panorama resultou em uma constatação óbvia: *A indústria de células solares não pode depender dos rejeitos gerados pela indústria eletrônica. Ela precisa ter sua própria fonte de matéria-prima.*

Para se ter uma idéia, em 2006 foram consumidas cerca de 30.000 t de silício para a indústria fotovoltaica, o que já representa mais de 40% do total do mercado de silício de alta pureza.

Desta forma, se iniciou uma corrida por processos alternativos de obtenção de um silício dedicado à indústria de células solares, denominado silício de grau solar (SiGS).

Uma primeira consequência deste panorama são os investimentos que os produtores de SiGE estão fazendo, na tentativa de adaptar etapas menos custosas ao processo químico de produção de SiGE, conhecido como processo

Siemens-C, o qual é altamente custoso e complexo (consome cerca de 300 kWh/kgSi). Esta rota tem sido denominada de rota química.

Outra importante consequência são os investimentos realizados por parte de empresas, institutos e universidades no sentido de tentar obter um SiGS a partir da purificação direta do silício grau metalúrgico (SiGM), o qual tem como principal aplicação a produção de ligas de Alumínio. Esta rota tem sido denominada rota metalúrgica.

Resultados promissores têm sido divulgados nas duas rotas. Na rota química, produtores, universidades e institutos têm divulgado notícias de que estão conseguindo baratear os processos de obtenção de SiGE para produzir um SiGS dedicado. Por outro lado, na rota metalúrgica, há divulgações, a todo o momento, de resultados promissores de obtenção de um silício de qualidade compatível com a sucata do SiGE, empregando diversas etapas de processamento metalúrgico, desde a escala laboratorial até promessas de plantas-piloto. Outra abordagem que tem sido adotada é a de produzir um silício de pureza intermediária, que pode ser misturado ao Si de alta pureza para atingir a qualidade do SiGS, para o qual já haveria mercado consumidor.

O Brasil não conta com nenhuma indústria de produção de SiGE, consideradas de alta tecnologia. No mundo há cerca de 7 empresas com esta capacitação, dominando 90% do mercado (exemplos: Hemlock, Wacker, Tokyama, Mitsubishi etc.). Por outro lado, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de silício grau metalúrgico: produziu 219.813 t em 2004, em um mercado de aproximadamente 1 milhão de t/ano. Este silício é comercializado a preços de aproximadamente US\$ 1,5/kg.

Enquanto as operações unitárias empregadas na rota química são extremamente complexas e desconhecidas dos produtores nacionais de SiGM, as operações testadas para a rota metalúrgica são muito mais próximas do que é dominado por esta indústria no Brasil, tais como: refino por gases e escórias, solidificação controlada, refino por vácuo etc..

Desta forma, o País tem uma oportunidade ímpar de entrar neste mercado, agregando valor a seu produto, que pode passar de US\$ 1,5/kg para cerca de US\$ 20 a 25/kg.

Além disso, a produção deste tipo de silício no País certamente pode alavancar a indústria de produção de células solares no Brasil, a qual é ainda embrionária.

A partir de uma previsão de crescimento de 27% a.a, considerada modesta para o ritmo atual, haveria um consumo previsto de aproximadamente 200.000 t de silício solar em 2020, representando um mercado de aproximadamente US\$ 5 bilhões. Este consumo representa aproximadamente a atual produção brasileira de silício grau metalúrgico.

Uma das possíveis etapas da rota metalúrgica é empregar algum tipo de solidificação controlada do silício, de forma a permitir seu refino. A solidificação direcional do silício, abordada no presente trabalho, pode ser uma alternativa viável para promover este refino.

## 2. SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

O processo de solidificação direcional, ou unidirecional, resume-se em fundir todo o material dentro de um cadinho e realizar a sua solidificação gradual, retirando o mesmo da zona quente para uma zona fria do forno com uma determinada velocidade, controlada ou não.

A capacidade de purificação do processo de solidificação pode ser entendida de forma geral examinando-se o coeficiente de partição de soluto das impurezas presentes (*k*). Este coeficiente é definido para uma dada impureza como (Kurz e Fisher, 1989):

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad [1]$$

onde *C<sub>s</sub>* e *C<sub>l</sub>* representam a concentração de um dado elemento ou impureza no sólido e no líquido, respectivamente, em equilíbrio a uma dada temperatura e composição. Os valores de *k* dependem da impureza, da temperatura e da composição da liga, mas estão na faixa de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-6</sup> para grande parte das impurezas contidas no silício, como mostra a Tab. 1. Logo, durante o processo de solidificação as impurezas são naturalmente segregadas no líquido residual. Especificamente no caso da solidificação direcional controlada, as impurezas podem ser segregadas para um extremo do lingote, o qual seria descartado, deixando uma porção com um nível de impurezas muito menor do que o material inicial, ou seja, refinando o material inicial.

Tabela 1. Valores de *k* para diversas impurezas no Si (Schei, 1986).

Elemento	<i>k</i>	Elemento	<i>k</i>	Elemento	<i>k</i>
Al	2 10 <sup>-3</sup>	Cu	4 10 <sup>-4</sup>	S	10 <sup>-5</sup>
As	0,3	Fe	8 10 <sup>-6</sup>	Sn	2 10 <sup>-2</sup>
Au	2 10 <sup>-5</sup>	Ge	0,33	Ta	10 <sup>-7</sup>
B	0,8	Mg	2 10 <sup>-3</sup>	Ti	10 <sup>-5</sup>
C	8 10 <sup>-2</sup>	Mn	10 <sup>-5</sup>	V	10 <sup>-5</sup>
Ca	1,6 10 <sup>-3</sup>	Na	2 10 <sup>-3</sup>	Zn	10 <sup>-5</sup>
Co	8 10 <sup>-6</sup>	Ni	10 <sup>-4</sup>	Zr	1,5 10 <sup>-8</sup>
Cr	10 <sup>-5</sup>	P	0,35		

Alguns pesquisadores reportaram resultados positivos da utilização da solidificação direcional como uma etapa de purificação para a produção do SiGS (Yuge et al., 2001; Yuge et al., 1997; Bolzan et al. 1984). Entretanto, Morita e Miki (2003) mencionaram que o custo da etapa de solidificação direcional em uma possível rota de produção do SiGS é elevado e, desta forma, o número de etapas de solidificação necessárias para reduzir o teor de impurezas deve ser minimizado.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será apresentado resumidamente o procedimento experimental utilizado nos ensaios de refino de silício por solidificação direcional. A partir destes ensaios, obtiveram-se diversas amostras que foram caracterizadas quanto à sua macro/microestrutura e composição química, segundo a metodologia descrita também neste item.

Durante cada ensaio de solidificação direcional, todas as variáveis de processamento foram mantidas constantes, porém uma variável foi alterada de ensaio para ensaio. As variáveis alteradas visando cumprir os objetivos do presente trabalho foram: a velocidade de extração do molde para fora da região de alta temperatura do forno e o nível de pureza (composição inicial) do silício introduzido no forno. Dois tipos de silício foram escolhidos como material de entrada para o processo de refino: o silício grau metalúrgico (SiGM), com nível de pureza de 99±0,5% e o silício grau metalúrgico pré-refinado por lixiviação com 99,95% de pureza (SiR). Quatro velocidades de extração do molde de quartzo foram empregadas durante a solidificação direcional sendo elas 5, 10, 20 e 110 µm/s. A Tab. 2 apresenta as composições químicas do SiGM e SiR obtidas através da Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – AES, “Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy”).

Tabela 2. Composições químicas (ppm em peso) das matérias primas empregadas na solidificação direcional.

Matéria Prima	Elemento (ppm peso)													Total
	Mn	Cr	Ni	Ca	Al	Fe	Ti	Mg	Na	Zr	Zn	V	Cu	
SiGM	69	100	60	680	690	2800	140	11	10	17	2,4	5,7	240	4825
SiR	<1,5	2,5	<1,5	2,2	8	18±2	<8	1,1	<1,5	3	<1,0	<1,5	<8	<57,6

A velocidade de extração e a composição inicial foram escolhidas como variáveis para o estudo por existirem diversas evidências em outros sistemas de ligas do seu importante efeito no perfil de concentrações final ao longo dos lingotes e na morfologia da interface sólido-líquido (Yue e Clark, 1960; Weinberg, 1963; Zimmermann et al., 1996).

Cada um dos ensaios foi executado em duas etapas: uma de fusão e outra de solidificação. Na etapa de fusão (primeira etapa), cargas de silício eram depositadas em um cadinho de grafita de alta pureza ou de quartzo grau solar localizado no interior da câmara de fusão de um forno de indução apresentado esquematicamente na Fig. 1b. O silício líquido era então vazado em um molde localizado na parte inferior do forno, contendo um suscepter de grafita aquecido indutivamente e independentemente da câmara de fusão, tal como mostra a Fig. 1a. O molde de quartzo grau solar, contendo o silício líquido, era então extraído da zona quente câmara inferior do forno em velocidades pré-determinadas por meio de um sistema eletrônico.

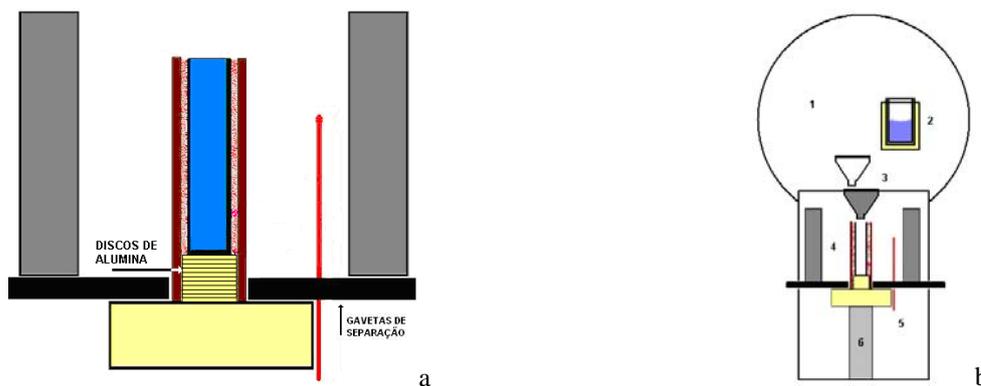


Figura 1. Forno vertical do tipo Bridgman utilizado nos ensaios de solidificação direcional de silício: (a) Molde utilizado para solidificação direcional de silício; (b) desenho esquemático do interior do forno: 1 – câmara de fusão; 2 – cadinho de fusão; 3 – conjunto de funis; 4 – zona aquecida; 5 – zona fria (câmara de solidificação); 6 – elevador.

Essa forma de extração permitiu o crescimento de grãos colunares na direção e sentido do gradiente térmico, resultando em uma solidificação vertical ascendente. O ensaio era terminado após a completa extração do molde, finalizando a solidificação do silício. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o molde de quartzo era removido e o lingote de silício caracterizado química e macro-microestruturalmente.

O molde utilizado para a solidificação direcional, localizado no interior da câmara de solidificação do forno, foi constituído basicamente de uma montagem com um tubo de quartzo que servia como recipiente ao metal líquido. O tubo de quartzo era inserido no interior de uma casca cerâmica à base de zirconita para sustentação mecânica. Este conjunto era posicionado internamente a um susceptor de grafita, que era aquecido por uma bobina de indução ao seu redor e que aquecia o molde de quartzo em seu interior. Quartzo moído foi inserido no vão entre o tubo de quartzo e a casca de zirconita para facilitar a extração do tubo do interior da casca após o término do ensaio e para evitar a interação química entre os mesmos.

Os ensaios foram todos realizados nas mesmas condições experimentais, exceto pela velocidade de extração do molde e pela composição inicial do silício a ser refinado, que foram alterados de um ensaio para o outro. Nestes ensaios, utilizou-se um tubo de quartzo grau solar de 34 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. A superfície interna do tubo foi revestida com uma tinta à base de nitreto de silício, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para facilitar a extração dos lingotes refinados do interior do molde. A massa de silício depositada no cadinho de fusão do forno foi de 540 g. As demais condições estão apresentadas na Tab. 3.

Tabela 3. Condições dos ensaios de solidificação direcional definitivos, onde MP é a matéria prima utilizada; SiGM e SiR são, respectivamente, o silício grau metalúrgico e o silício previamente refinado; V e t<sub>E</sub> são, respectivamente, a velocidade de extração e o tempo total de extração. Os ensaios estão identificados com o prefixo GM e PR para matéria prima do tipo silício grau metalúrgico ou previamente refinado, respectivamente. O número após o prefixo indica a velocidade de extração na unidade de µm/s.

Ensaio	MP	V (µm/s)	t <sub>E</sub> (h)
GM-05	SiGM	5	12
GM-110	SiGM	110	0,5
GM-20	SiGM	20	3
GM-10	SiGM	10	6
PR-20	SiR	20	3
PR-110	SiR	110	0,5
PR-10	SiR	10	6
PR-5	SiR	5	12

Após a finalização do processo de solidificação direcional, amostras foram retiradas dos lingotes de Si refinado e caracterizadas quanto à composição química e quanto à macro e microestrutura bruta de solidificação. O lingote foi inicialmente subdividido em dez partes, e cada parte foi seccionada longitudinalmente, resultando em duas amostras com faces paralelas à direção de crescimento.

A face de uma amostra foi preparada por técnicas metalográficas para revelar a micro e a macroestrutura. As amostras destinadas à análise micro/macroestrutural foram preparadas por técnicas metalográficas convencionais. As microestruturas das amostras preparadas foram observadas em microscópio óptico e eletrônico de varredura sem ataque químico. No entanto, as macroestruturas foram reveladas através do contato, durante 10 segundos, com um ataque químico composto de uma solução concentrada (1:1 em massa) de Hidróxido de Sódio a 90 °C. A outra parte da mesma amostra foi submetida à análise química.

As análises químicas foram realizadas por espectroscopia de emissão atômica por plasma de argônio induzido, técnica analítica conhecida como ICP-AES ("Atomic Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma").

Algumas amostras extraídas para análises químicas dos lingotes obtidos nos ensaios GM-5, GM-10, PR-5, PR-10, PR-20 e PR-110 foram analisadas através da técnica de espectrometria de massa por descarga luminosa (GDMS - "Glow Discharge Mass Spectrometry").

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos alguns resultados obtidos na forma de macro e micrografias e perfis de concentração de impurezas. Apenas os perfis do Fe, Ti, e Cr serão exibidos, por representarem de forma geral o comportamento das demais impurezas. Os perfis das demais impurezas podem ser encontrados no trabalho original (Oliveira, 2008), o qual deu origem ao presente artigo.

### 4.1 Aspectos Macro e Microestruturais

Nas Fig. 2 e 4, observam-se as macroestruturas longitudinais dos lingotes obtidos, respectivamente, nos ensaios GM-05 e PR-05, ou seja, com menor velocidade de extração. Além, das macroestruturas, nas Fig. 3 e 5 são apresentadas algumas microestruturas, obtidas por meio de imagens ópticas.

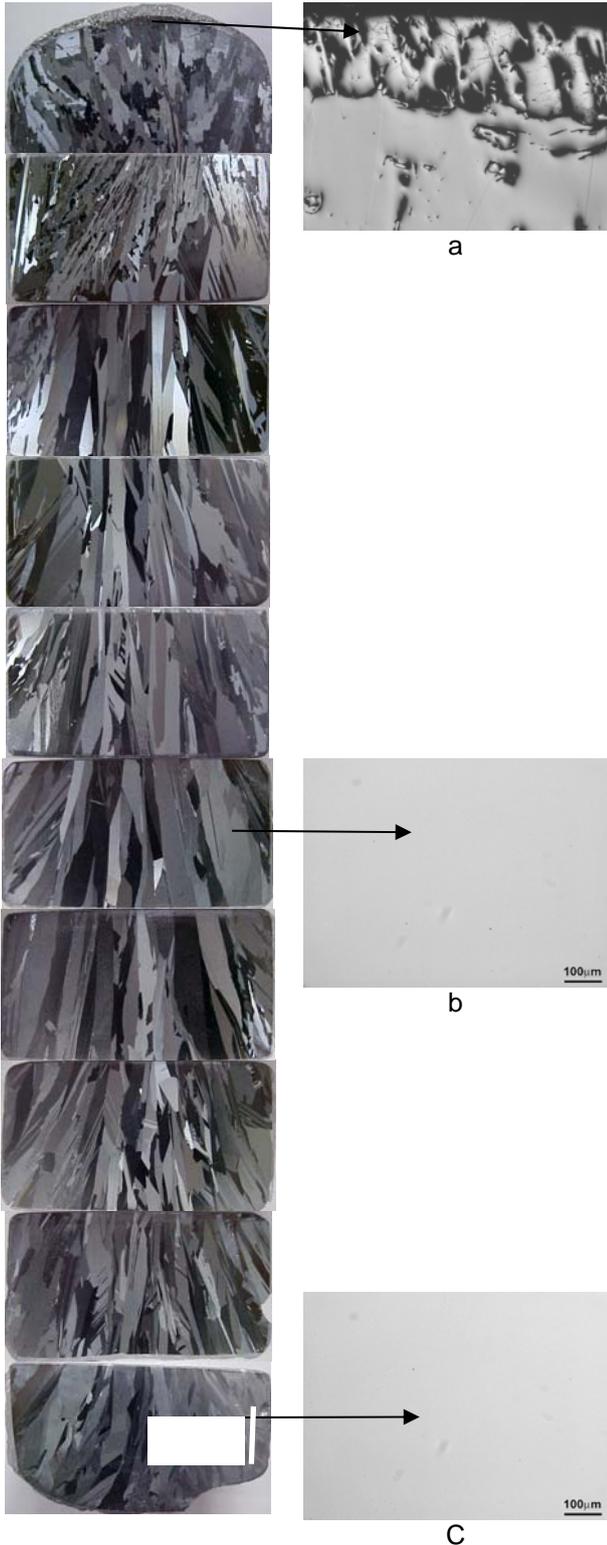


Figura 2. Macrografia do lingote GM-05 (SiGM; 5 μm/s)

Figura 3. Microscopia óptica do lingote GM-05 (SiGM; 5 μm/s): (a) topo, (b) centro e (c) base

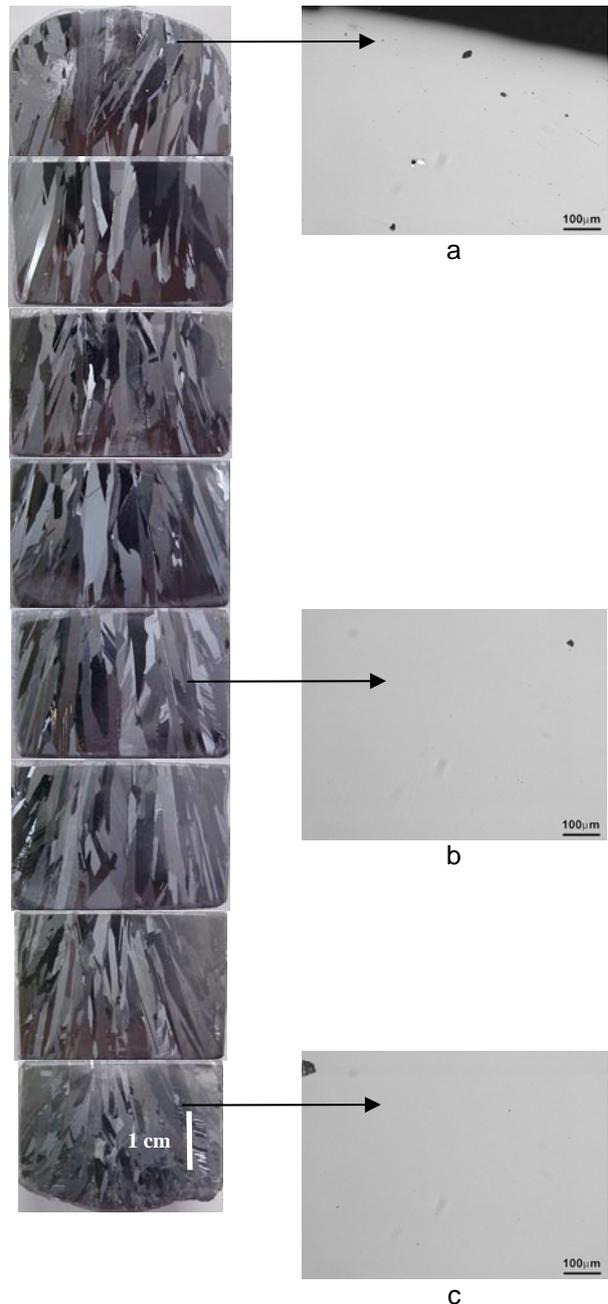


Figura 4. Macrografia do lingote PR-05 (SiR; 5 μm/s)

Figura 5. Microscopia óptica do lingote PR-05 (SiR; 5 μm/s): (a) topo, (b) centro e (c) base

Os grãos observados nas macroestruturas dos lingotes apresentados nas Fig. 2 e 4 são colunares, típicos de condições de transferência de calor unidirecional, com gradientes de temperaturas relativamente elevados. Estes grãos estão orientados aproximadamente na direção paralela ao fluxo de calor no centro dos lingotes, ou seja, na direção axial.

Analisando a Fig. 6, a qual mostra a macroestrutua de um pedaço da região central do lingote do ensaio GM-110, verifica-se que o aumento da velocidade de extração de calor causou a diminuição do tamanho de grão e evitou a

presença de grãos colunares. Este aumento da velocidade de extração (V) resulta em um aumento da taxa de resfriamento (R), que pode aumentar a taxa de nucleação no sistema, reduzindo o tamanho dos grãos. Além disso, tal como observado na literatura (Flemings, 1974), verifica-se que a diminuição do super-resfriamento constitucional, calculado por  $G/V$ , devido a um aumento da velocidade V resulta no aparecimento de grãos equiaxiais que impedem o crescimento dos colunares.

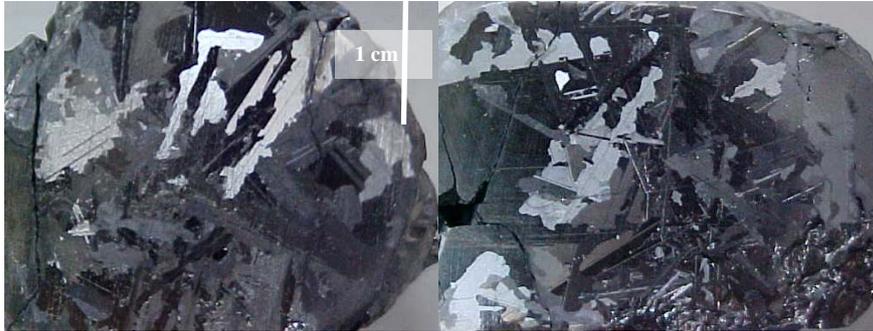


Figura 6. Macrografias de amostras retiradas da região central do lingote obtido no ensaio GM-110 (SiGM; 110  $\mu\text{m/s}$ )

Devido a baixa solubilidade da maioria dos elementos no silício sólido, durante a solidificação, conduzida em condições não controladas de extração de calor, ocorre a precipitação de compostos intermetálicos, constituídos principalmente de silicetos de Fe, Ca e Ti. Nas amostras coletadas nos ensaios realizados em menores velocidades de extração não foi observada a presença destes intermetálicos na região da base ou do centro dos lingotes, fato que é um indicativo da presença de interface plana, a qual é uma das condições favoráveis para se obter um elevado nível de macrosegregação e, conseqüentemente, um grau de refino satisfatório na base e região central dos lingotes. A identificação da presença ou não de intermetálicos nos diversos ensaios realizados pode ser observada na Tab. 4.

Tabela 4. Esquema demonstrativo da presença de intermetálicos.

PRESENÇA DE INTERMETÁLICOS NOS LINGOTES SOLIDIFICADOS						
	SiGM			SiR		
V( $\mu\text{m/s}$ )	Base	Centro	Topo	Base	Centro	Topo
110	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
20	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO	SIM
10	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM
5	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	SIM

Nas Fig. 3(a) e 5(a), observam-se detalhes da região do topos dos lingotes. Nas Fig. 3(b), 3(c), 5(b) e 5 (C) verifica-se que não há presença de intermetálicos nas regiões da base e central dos lingotes, enquanto que, verifica-se claramente uma camada rica em intermetálicos na Fig. 3(a), e a presença de algum intermetálico na Fig. 5(a), porém em menor concentração nesta última, devido ao maior nível de pureza do silício empregado no ensaio PR-05. Esta é uma evidência clara que o refino do lingote nas regiões da base e central dos lingotes foi intenso.

#### 4.2 Perfis de Concentração

Os perfis apresentados na Fig. 7 (escala normal) e Fig. 8 (escala em logarítmica) mostram que, quanto menor a velocidade de extração do molde, menor a concentração dos elementos na região central do lingote.

De forma geral, os perfis de concentração para ambos os ensaios apresentam valores de concentração abaixo do limite de detecção do ICP para ambas as matérias primas e para a maioria dos elementos. Isto pode ser observado na metade inicial do lingote. Observa-se que a diferença entre os perfis de concentração para as duas matérias primas é mais notória para as maiores velocidades de extração, onde o refino é menor para o SiGM. Porém, quando se analisa os perfis de concentração dos ensaios GM-05 e PR-05, que possuem melhor refino, nota-se que, em uma grande região destes dois lingotes, o nível de refino foi o mesmo. Isto ressalta a eficácia da solidificação direcional do tipo Bridgman como processo de refino mesmo para materiais com altos níveis de impurezas.

Observa-se também que os perfis seguem um comportamento padrão que consta de baixos valores nas regiões iniciais e no centro dos lingotes, seguido de um aumento de concentração na região final. Este formato está em acordo com o formato típico do perfil de Scheil [1942] e indica que houve algum tipo de transporte de soluto auxiliado por convecção do líquido, ou seja, caso o transporte no líquido ocorresse apenas por difusão, o perfil medido apresentaria um transiente inicial que não foi observado. A equação de Scheil é apresentada a seguir:

$$C_s = k C_0 (1 - fs)^{(k-1)}$$

Onde:  $C_s$  é a concentração da impureza no sólido  
 $k$  é o coeficiente de partição de soluto  
 $C_o$  é a concentração inicial da impureza no líquido  
 $f_s$  é a fração solidificada

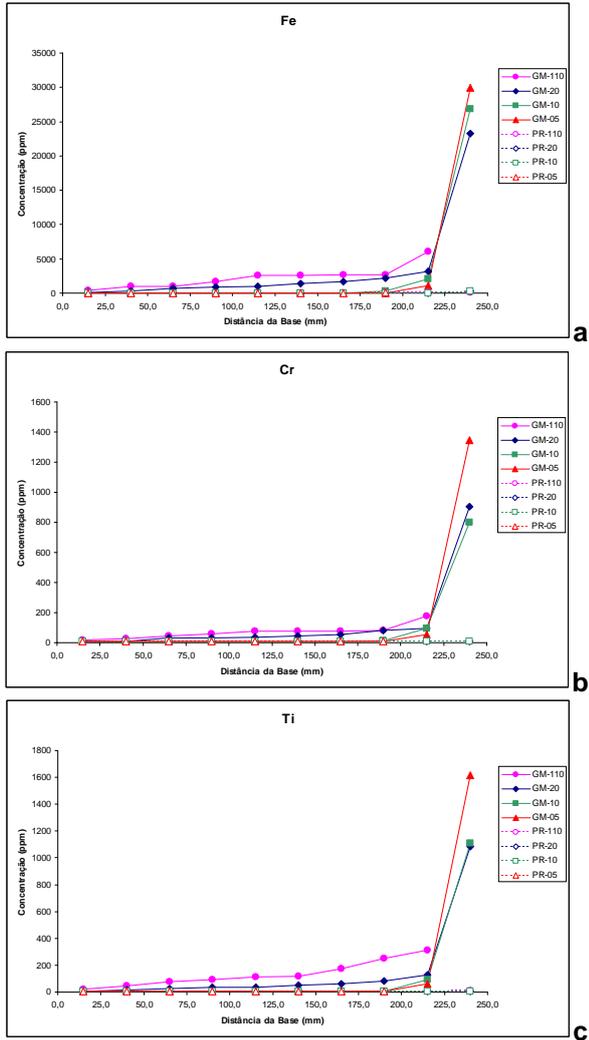


Figura 7. Perfis de concentração do (a) Fe; (b) Cr e (c) Ti ao longo dos lingotes obtidos por solidificação direcional do silício em diferentes concentrações iniciais e diferentes velocidades de extração do molde, segundo as condições definidas na Tab. 1

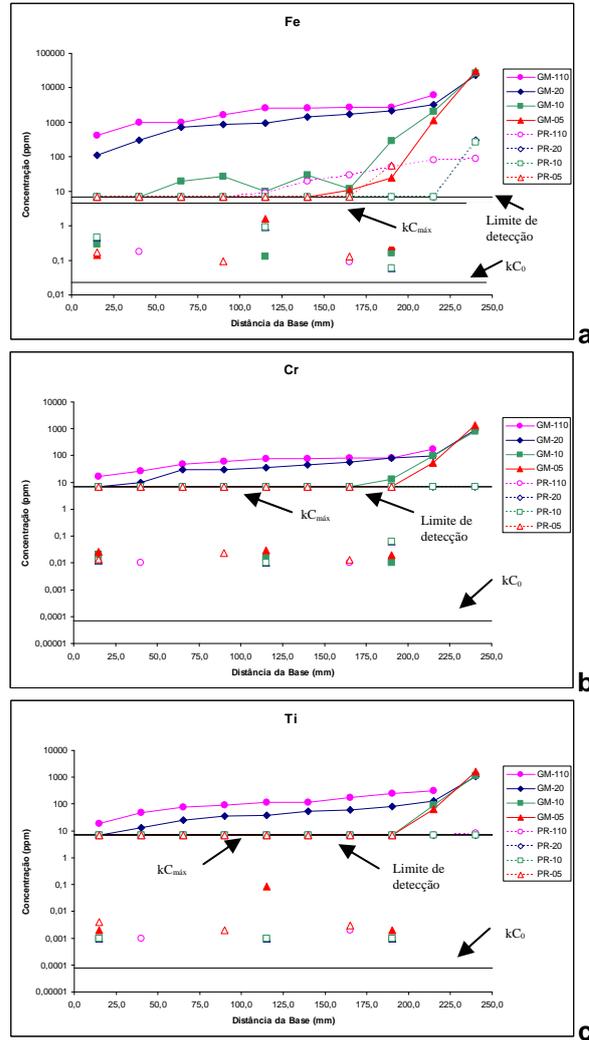


Figura 8. Perfis de concentração (escala logarítmica) do (a) Fe; (b) Cr e (c) Ti ao longo dos lingotes obtidos por solidificação direcional do silício em diferentes concentrações iniciais e diferentes velocidades de extração do molde. Duas concentrações de referência foram incluídas, a saber,  $kC_o$  e  $kC_{max}$ , que representam os limites mínimo e máximo da concentração do elemento no silício. O limite de detecção (LD-ICP) do ICP também está indicado. Os pontos isolados (geralmente abaixo do LD-ICP), que não estão conectados por linhas, representam as análises por GDMS nas condições indicadas pelo símbolo equivalente da legenda.

Em uma velocidade de extração de 110  $\mu\text{m/s}$  (ensaio GM-110), a menor concentração do perfil de Fe é da ordem de 400 ppm. Nota-se que, durante toda a extensão do lingote, as concentrações de Fe permaneceram muito altas em comparação com os ensaios de velocidade mais lenta, mostrando um refino não satisfatório.

No perfil obtido para uma velocidade de extração de 5  $\mu\text{m/s}$  (ensaio GM-05), percebe-se que o refino foi bem mais efetivo. Na região central do lingote observou-se que o valor obtido encontra-se abaixo do limite de detecção do ICP. Análises por GDMS mostraram que os teores de Fe na região refinada estão variando numa faixa entre 0,14 a 1,6 ppm.

De forma geral, houve uma redução significativa de  $\approx 2800$  ppm de Fe no silício inicial (SiGM) para teores na faixa de 1 ppm na região central do lingote refinado. O mesmo vale para boa parte das impurezas analisadas por GDMS [Oliveira, 2008]. Levando-se em consideração apenas as análises por ICP, grande parte das impurezas encontrou-se abaixo do limite de detecção para a maioria dos casos. No ensaio GM-05, a concentração de Fe no topo do lingote atingiu níveis da ordem de 30.000 ppm, indicando com isso uma macrosegregação considerável durante a solidificação direcional.

No perfil de Ti observam-se valores abaixo do limite de detecção do ICP. No entanto, valores fornecidos por GDMS revelam um teor de Ti na zona refinada de 0,083 ppm para  $V=5 \mu\text{m/s}$ . Os teores de Cr foram igualmente baixos, obtendo-se valores de concentração próximos a 0,03 ppm.

## 5. CONCLUSÕES

- Os perfis de concentração para a maioria dos elementos presentes no lingote de silício obtido por solidificação direcional controlada mostram um aumento de concentração da base para o topo do lingote, indicando um padrão de macrossegregação consistente com a existência de mistura no líquido durante a solidificação.
- As regiões da base e centro dos lingotes apresentam um nível de impurezas menor do que o silício introduzido como matéria-prima, revelando um efeito de refino durante a solidificação direcional controlada.
- A macroestrutura dos lingotes obtidos por solidificação direcional controlada apresenta, na sua maioria, grãos colunares orientados aproximadamente na direção paralela ao da direção de extração do molde.
- Um aumento da velocidade de extração do molde resulta em refino de tamanho dos grãos colunares observados nos lingotes.
- A diminuição da velocidade de extração do molde diminui a quantidade de precipitados intermetálicos na região da base e central dos lingotes até causar o completo desaparecimento destes intermetálicos nas velocidades de 10  $\mu\text{m/s}$  e 20  $\mu\text{m/s}$  para o caso do silício grau metalúrgico (SiGM) e para o silício previamente (SiR), respectivamente.
- O desaparecimento dos precipitados intermetálicos na base e na região central dos lingotes causada pela diminuição da velocidade de extração do molde para valores abaixo de aproximadamente 10  $\mu\text{m/s}$  indica a transição de uma morfologia de interface sólido-líquido celular/dendrítica para plana.
- A diminuição da velocidade de extração do molde de 110  $\mu\text{m/s}$  para 5  $\mu\text{m/s}$  aumentou a macrossegregação para a maioria dos elementos, resultando em um aumento do teor de impurezas no topo e em uma diminuição do teor de impurezas na base e na região central dos lingotes obtidos, possibilitando um maior refino do silício inicial.

### Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, através do Projeto de auxílio à pesquisa 03/14118-1, pelo apoio sem o qual esse trabalho não seria possível.

### REFERÊNCIAS

- Bolzan, V.H.; Mei, P.R.; Garcia, A.; Campos Filho, M.P. 1984. Solidificação Unidirecional de Silício para Células Solares - Anais do VI CBECIMAT, PUC, RJ p. 351-354.
- Flemings, M.C. 1974. Solidification Processing - McGraw-Hill, New York.
- Kurtz, W.; Flisher, D.J. 1989. Fundamentals of Solidification, Aedermannsdorf, Trans Tech Publications Ltd.
- Morita, K.; Miki, T. 2003. Thermodynamics of Solar-Grade-Silicon Refining. Intermetalics, Volume 11, p. 1111 – 1117.
- Oliveira, T. S. 2008. Refino de Silício por Solidificação Direcional – Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo –121 p.
- Schei, A. 1986. Metallurgical Production of High Purity Silicon - INFACON 86 Proceedings, p 389-398.
- Zimmermann, G.; Schievenbusch, A.; Stehle, M.A. 1996. Macroseggregation in Directionally Solidified Copper-Manganese Alloys with Compositions Near the Melting Point Minimum - Zeitschrift fur Metallkunde, Volume 87, p. 629-633.
- Yue, A.S.; Clark, J.B. 1960. Directional Freezing of Magnesium Alloys - Transactions of Metallurgical Society of AIME, Volume 218, p. 55-58.
- Yuge, N.; Sakaguchi, Y.; Terashima, H.; Aratani, F. J. 1997. Purification of Silicon by Directional Solidification – Journal of the Japan Institute of Metals, Volume 61, p. 1094-1100.
- Yuge, N.; Abe, M.; Hanazawa, K; Baba, H; Nakamura, N; Kato, Y; Sakaguchi, Y. 2001. Purification of Metallurgical Silicon up to Solar Grade - Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Volume 9, p. 203-209.
- Weinberg, F. 1963. Solute Distributions in Directionally Solidified Rods of Dilute Sn-Ag Alloys. Transactions of Metallurgical Society of AIME, Vol..227, p. 231-238.

## REFINING OF SILICON BY DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

**Abstract.** *The demand for solar grade silicon (SiGS) in the photovoltaic industry has grown 35% per year and a constant growth rate is predicted for the next decade. The availability of feedstock to produce SiGS, however, has not grown at the same rate, resulting in increasing SiGS cost. Consequently, the development of less expensive alternative processing routes is of paramount importance to the photovoltaic industry in general, and particularly to Brazil, which is the 3rd largest producer of metallurgical grade silicon. The objective of the present work is to study the directional solidification of silicon, which is a step adopted in virtually all alternative processing routes under development to refine silicon. The directional solidification of silicon was carried out in a vertical Bridgman furnace, where liquid silicon was poured into a quartz mold, which was extracted at constant velocity from the hot region of the furnace,*

*resulting in ascending directional solidification. Two types of feedstock silicon were used, namely, a metallurgical grade silicon that was refined by leaching prior to directional solidification and metallurgical grade silicon as-received from the manufacturer. The quartz molds with liquid silicon were extracted at four different velocities in the range from 5 to 110  $\mu\text{m/s}$ . In the solidified silicon ingots, the macrosegregation of elements were measured using accurate analytical techniques, whereas the metallurgical structures were observed in macro and micrographs. The ingots solidified at lower extraction velocities, at which evidences of a planar solid-liquid interface were observed, showed greater refining effect than those solidified at larger velocities, which showed evidences of a cellular or dendritic solid-liquid interface.*

**Key words:** Silicon, Solar Energy